

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-316261

(43)Date of publication of application : 09.12.1997

(51)Int.Cl.

C08L 25/06

C08J 5/00

C08J 5/18

(21)Application number : 08-152947

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 27.05.1996

(72)Inventor : ARAI TERUO
MIZUSHIRO TSUYOSHI

(54) STYRENE-BASED RESIN

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a styrene-based resin composition excellent in processability, strength, etc., useful for a biaxially oriented sheet, etc., by mixing a styrene-based polymer obtained by an anion polymerization and having a specified range of a weight average molecular weight with a styrene-based polymer obtained by a radical polymerization.

SOLUTION: This styrene-based resin comprises (A) 1-50wt.% styrene polymer having 100,000-500,000 weight average molecular weight, obtained by an anion polymerization and preferably having 1.0-3.0 molecular weight distribution (the weight average molecular weight/the number averaged molecular weight) and (B) 99-50wt.% styrene polymer obtained by a radical polymerization and preferably having 150,000-500,000 weight average molecular weight and 1.5-3.0 molecular weight distribution.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

07.04.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-316261

(43)公開日 平成9年(1997)12月9日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 25/06	L D T		C 0 8 L 25/06	L D T
C 0 8 J 5/00	C E T		C 0 8 J 5/00	C E T
5/18	C E T		5/18	C E T

審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平8-152947

(22)出願日 平成8年(1996)5月27日

(71)出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72)発明者 新井 輝夫

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(72)発明者 水城 堅

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 清水 猛 (外2名)

(54)【発明の名称】 スチレン系樹脂

(57)【要約】

【課題】 射出成形用途においては、成形サイクルの短縮時に、強度低下が少なく、加工性と、強度のバランスに優れたスチレン系樹脂を提供し、また、二軸延伸シート用途においては、シートの強度の異方性が小さく加工時の亀裂や、引裂けなどによる不良発生が少なく、同時に、得られる成形品もシート厚みの均一性に優れ、製品強度のすぐれた成形体が得られるスチレン系樹脂を提供する。

【解決手段】 重量平均分子量が10万～50万のアニオン重合によって得られるスチレン重合体1～50重量%、及び、ラジカル重合によって得られるスチレン重合体99～50重量%からなるスチレン系樹脂。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 成分(A)重量平均分子量が10万～50万のアニオン重合によって得られるスチレン重合体1～50重量%、及び、成分(B)ラジカル重合によって得られるスチレン重合体99～50重量%からなることを特徴とするスチレン系樹脂。

【請求項2】 成分(A)が分子量分布(重量平均分子量/数平均分子量)1.0以上～3.0以下である請求項1記載のスチレン系樹脂。

【請求項3】 成分(A)が多官能低分子量化合物残基を中心として、枝ポリマーとしてアニオン重合によって得られる分子量分布が1.5以下のスチレン重合体が3～8本結合している星型分岐構造を有する請求項1又は2記載のスチレン系樹脂。

【請求項4】 成分(B)が重量平均分子量15万～50万で、分子量分布が1.5以上～3.0以下である請求項1ないし3記載のスチレン系樹脂。

【請求項5】 請求項1ないし4記載のスチレン系樹脂を成形してなるスチレン系樹脂成形体。

【請求項6】 請求項1ないし4記載のスチレン系樹脂を成形してなるスチレン系樹脂シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、加工性、強度に優れたスチレン系樹脂に関する。さらに詳しくは、射出成形用途においては成形サイクルの短縮において強度低下のすくない、加工性と、強度のバランスに優れたスチレン系樹脂を提供し、同時に、二軸延伸シート用途においてはシートまたはフィルム成形品の強度の異方性が小さく2次加工性に優れた透明スチレン系樹脂の提供に関する。

【0002】

【従来の技術】スチレン樹脂は安価で、透明性、成形性、剛性に優れた樹脂であることから、家庭用品、電気用品等の成形材料として広く用いられてきた。近年、各種成形時の不良発生を低減させ高い生産性を保つために強度の改良されたスチレン樹脂への要求が一層の拡大傾向にある。例えば、射出成形用途においては、カセットハーフ、プラスチックケースなどの場合、成形体の厚みを極限まで薄くして、コスト低下をはかる方策が検討されている。成形サイクルもますます短縮化される傾向に有り、成形体の金型取り出しの際の割れ等の不良発生のない高衝撃強度のスチレン樹脂が求められている。また、成形品の形状も複雑化しており、金型内での流動、冷却過程が成形体の各部位で異なり、それを反映し、強度低下を招く場合がある。このような強度低下に対応できる冷却過程によらず高い強度を維持できるスチレン系樹脂も求められている。

【0003】従来から、スチレン樹脂の高強度化をはかるために、分子量を高める手法が公知であり種々試みら

れているが、単に分子量を高めるのみでは、流動性の低下を招き好ましくない。スチレン樹脂の流動性と強度の関係の改良をはかるために、分子量分布を制御する手法が提示されている。例えば、特公62-61231号公報には、高分子量成分を一定量以上含有させ、低分子量成分を一定量以下含有させる手法が開示されているが、多様化する成形方法や金型形状の要求に対しての改善は不十分であり市場要求を十分には満たしていない。

【0004】スチレン樹脂シート(二軸延伸スチレン樹脂シート)の分野においては、スチレン系樹脂はシートまたは、フィルムに成形された後、シートは軽量容器、蓋等に後加工され、また、フィルムはそのまま包装材料等に多用されている。ここで用いられるシートやフィルムは押し出し時に2軸に延伸加工されているが、押し出し方向(MD方向)と、押し出しに直角方向(TD方向)に延伸強度のむら、即ち異方性が生じ、成形品の後加工の際に容易に亀裂が生じたり、使用時に特定の方向に引裂けたりする問題点があり、異方性を生じないように押し出し運転条件を厳しく管理する努力が払われており、異方性の小さい2軸延伸シートを得られるスチレン系樹脂が要求されている。

【0005】また、スチレン樹脂シートを軽量容器、蓋等に真空成形や、圧空成形する二次加工の際には、スチレン系樹脂シートは加熱された後、型形状に引延ばされ成形される。成形体の剛性や強度を充分にえるためには、成形の際に均一な引延ばされ方をし、部分的な厚みむら、いわゆる、片肉を生じにくいスチレン系樹脂が要求されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、射出成形、ならびに二軸延伸シートの用途において強度と成形性に優れたスチレン系樹脂を提供する。例えば、射出成形などのサイクルの短縮においては、強度低下のすくない加工性と強度のバランスに優れ、成形条件幅の広いスチレン系樹脂を提供し、また、二軸延伸シートの強度の異方性が小さく、また、2次加工品の均一性に優れた二軸延伸シートを与えるスチレン系樹脂を提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】これらの状況に鑑み鋭意検討を重ねた結果、本発明者らは、アニオン重合で得られる特定の重量平均分子量範囲のスチレン系重合体をラジカル重合によって得られるスチレン系重合体に混合することによって、上記の用途、成形分野において成形性と強度に優れたスチレン系樹脂が得られることを見出し本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、成分(A)重量平均分子量が10万～50万のアニオン重合によって得られるスチレン重合体1～50重量%、及び、成分(B)ラジカル重合によって得られるスチレン重合体99～50重量%からなることを特徴とするスチ

レン系樹脂を提供するものである。

【0008】以下本発明について詳しく説明する。本発明の成分(A)は重量平均分子量が10万~50万、好ましくは25万~50万の範囲のアニオン重合によって得られるスチレン重合体である。重量平均分子量が10万以下では、成分(A)を含有していたとしてもその効果は発現しない。一方、50万を越えると成形品の表面外観を損う場合があり、好ましくない。

【0009】本発明の成分(A)アニオン重合によって得られるスチレン系重合体は、リニアな分子量のそろった構造であっても、リニアな分子量のそろったリビング状態のプレポリマーを低分子量多官能化合物(カップリング剤)または少量のジビニルベンゼンなどの多官能モノマー類と反応させることにより得られる星型分岐構造のポリマーであってもよい。星型ポリマーとは新版高分子辞典(朝倉書店)p432に定義されている「star polymer」を言う。更には多官能のビニルモノマーから合成される多官能のアニオン重合開始触媒を用いたスチレン系重合体であってもよい。ここで多官能化合物残基又はポリビニル化合物残基の基体化合物は分子量がおよそ2000以下の低分子量化合物である。また分岐重合体の本数としては3~8である。星型ポリマーは、例えば3分岐と4分岐重合体の混合物であってもよい。

【0010】本発明の成分(A)の含有量は1~50重量%であることが必要であり、好ましくは5~50重量%であり、さらに好ましくは20~50重量%の範囲である。含有量が1%以下では、成分(A)を含有していたとしてもその効果は発現しない。一方、50%を越えると、押出し時に圧力上昇する場合があり好ましくない。本発明の成分(A)の分子量分布(重量平均分子量/数平均分子量)は1.0以上~3.0以下、好ましくは1.0以上~2.0以下、さらに好ましくは1.0以上~1.8以下の範囲である。アニオン重合によるスチレン重合体の分子量分布が狭い方が成形性能の改良効果が大きく好ましい。

【0011】本発明において重量平均分子量、数平均分子量、分子量分布は、常法により、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定される。例えば、ゲルパーミエーションクロマトグラフとして東ソー(株)製(HLC-8020、示差屈折率検出器内蔵)、同社製分離カラム(TSK gel-GMH_{XL})を2本使用)を用いて同社製TSK標準ポリスチレンを標準サンプルとして検量線を作成し、以下の条件で測定し、同社製データ処理キットにて計算する。

温度=38℃

溶媒=テトラヒドロフラン

サンプル濃度=0.1wt/v%

サンプリングピッチ=1/0.4(回/秒)

【0012】本発明の成分(A)のスチレン系重合体は

スチレン系単量体をトルエン、エチルベンゼン、n-ヘキサン、シクロヘキサン等の不活性溶媒中でアルキルリチウム化合物等を用いて室温から150℃の範囲でアニオン重合することにより得られる。上記のアルキルリチウム化合物としてはn-ブチルリチウム、i-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、フェニルリチウムなどが挙げられる。単に上記アルキルリチウム化合物のみを用いて製造すればリニアな構造のスチレン系重合体を得られる。

【0013】上記アルキルリチウム化合物を用いて重合したリビング状態の活性なプレポリマーを低分子量多官能化合物(カップリング剤)または少量のジビニルベンゼンなどの多官能モノマー類と反応させることにより星型構造のスチレン系重合体を得られる。低分子量多官能化合物は活性リチウム末端と反応して結合を形成し得る官能基を3~8個有する低分子量化合物である。これら低分子量化合物の例としてはポリハロゲン化合物、ポリエポキシ化合物、ポリカルボン酸エステル化合物、ポリケトン化合物、ポリカルボン酸無水物などを挙げることができる。これら化合物の具体的な例を幾らか例示すると、シリコンテトラクロライド、ジ(トリクロロシリル)エタン、1,3,5-トリブプロモベンゼン、メチルトリクロロ錫、エポキシ化大豆油、テトラグリシジル1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、シュウ酸ジメチル、トリメリット酸トリ-2-エチルヘキシル、ピロメリット酸二無水物、ジエチルカーボネートなどである。上記の多官能化合物は有機リチウムに対して0.5~1.5倍当量添加して反応させる。反応はきわめて速やかに進行し、通常は数分から数十分で完了する。

【0014】重合方法は、回分式または連続式のいずれも適用できるが回分式のほうが分子量分布の狭いものが得られやすく好ましい。連続式で重合する場合には押出し流れを有する反応器を用いることが好ましい。本発明の成分(B)のスチレン系重合体はスチレン系単量体をラジカル開始剤の存在下、または、単に加熱して熱ラジカル開始させて、ラジカル重合することにより得られる。重合方法としては塊状、懸濁または、溶媒、例えばエチルベンゼン、キシレン等の存在下に溶液重合すればよい。

【0015】本発明の成分(B)のスチレン重合体の重量平均分子量は15万~50万であることが好ましく、さらに好ましくは20万~40万の範囲である。重量平均分子量が15万以下では成分(B)を含有したとしても成形品の強度が不足し成形時に不良品の発生が多発する傾向にある。一方、50万以上になると、押出し生産性を著しく低下させることとなる。分子量分布は1.5以上~3.0以下であることが好ましい。分子量分布が3.0を越えると低分子量の含有により成形品の強度が不足し成形時に不良品の発生が多発する傾向にある。

【0016】本発明のスチレン系単量体としては、スチ

レン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、エチルスチレン、*P-tert*-ブチルスチレンなどの核アルキル置換スチレン、 α -メチルスチレンなどの α -アルキル置換スチレンなどの単独もしくは2種以上の混合物を使用することができる。成分(A)のスチレン系単量体と成分(B)のスチレン系単量体は、同一であっても、異なってもよい。

【0017】このようにして得られた成分(A)と成分(B)の混合方法としては、それぞれ独自に得られた成分を周知の装置、例えばニーダー、バンバリーミキサー、単軸または二軸の押出機等で熔融混練によって混合することができる。あるいは、成分(A)の重合液と成分(B)成分の重合液を混合し、必要に応じて重合を継続した後、未反応単量体、溶媒を高温、高真空下で脱揮除去し、本発明のスチレン系樹脂を得ることもできる。また、本発明のスチレン系樹脂にはスチレン系樹脂に慣用されている添加剤、例えば酸化防止剤、滑剤、可塑剤、着色剤等を配合することもできる。以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

【0018】

【実施例】

【スチレン重合体の製造】以下の参考例1~6に従ってスチレン重合体B1~B2、及びA1~A4を得た。得られたスチレン重合体の性状を表-1に示す。なお、重量平均分子量の単位は「万」である。

【0019】【参考例1：スチレン重合体B1の調整】スチレン83重量%、エチルベンゼン17重量%の混合液100重量部に対し、1、1-ジターシャリーブチルパーオキシ3、3、5トリメチルシクロヘキサンを0.03重量部を添加した重合液を、7.2リットルの完全混合型反応器に1.08kg/hで連続的に仕込み、125℃に調節する。重合体溶液を引続き合計5.5リットルの静的攪拌器を備え直列に配列された3基の層流型反応器に連続的に仕込む。この3基の層流型反応器の温度をそれぞれ122℃/141℃/155℃に調節する。重合反応器より連続して排出される重合体溶液を、直列に配置した2基の、予熱器として0.6リットルの静的混合器を内蔵した4リットルの脱揮タンクに導く。予熱器温度を230℃とし、脱揮タンク内で230℃に保ちながら、10torrの減圧下、脱揮後ベレタイズしスチレン重合体を得た。

【0020】【参考例2：スチレン重合体B2の調整】参考例1においてスチレン82重量%、エチルベンゼン18重量%を混合した重合液を用い、完全混合型反応器の温度を133℃に、層流型反応器の温度をそれぞれ145℃/155℃/167℃に調整し、スチレン重合体を得た。

【参考例3：スチレン重合体A1の調整】オートクレーブ中にシクロヘキサン60kg、スチレン10.0kgを仕込み、反応初期温度25℃で*n*-ブチルリチウム

3.8gを含有するシクロヘキサン溶液を打ち込み重合反応を実施した。60分反応させメタノール中でポリマーを沈澱させ、滷過回収後、真空乾燥しスチレン重合体を得た。

【0021】【参考例4：スチレン重合体A2の調整】参考例3の*n*-ブチルリチウム量を調整して表-1に示す性状のスチレン重合体を得た。

【参考例5：スチレン重合体A3の調整】オートクレーブ中にシクロヘキサン60kg、スチレン10.0kgを仕込み、反応初期温度25℃で*n*-ブチルリチウム7.4gを含有するシクロヘキサン溶液を打ち込み60分間、重合反応を実施した。反応液をサンプリングし、分子量を測定したところ重量平均分子量は10.5万、数平均分子量は10.0万、ガスクロマトグラフィー分析によるスチレンの反応率は99.9%であった。

【0022】次いでオートクレーブを80℃に上げて、テトラグリシジル1、3-ビスアミノメチルシクロヘキサン8.6gを含有する20%シクロヘキサン溶液を2回に分けて添加し、カップリング反応を実施した。メタノール中でポリマーを沈澱させ、滷過回収後、真空乾燥しスチレン重合体を得た。

【参考例6：スチレン重合体A4の調整】参考例5の*n*-ブチルリチウム量、テトラグリシジル1、3-ビスアミノメチルシクロヘキサン量を調整して表-1に示す性状のスチレン重合体を得た。

【0023】（実施例1~14、および比較例1~4）【スチレン系樹脂の調整】表-2の配合割合に応じてB1~B2、およびA1~A4を配合し2軸押出機にて混練し、スチレン樹脂のペレットを得た。

【スチレン樹脂成形体の評価】得られたスチレン樹脂を射出成形機（東芝社製EPN55）を用いて樹脂温度220-220-200-180℃ならびに金型温度60℃、冷却時間15秒の条件（条件I）及び、樹脂温度210-210-190-180℃ならびに金型温度50℃、冷却時間10秒の条件（条件II）で5cm×9cm、厚さ2.5mmの成形品を得た。成形品を東洋精機製作所製の落錘型グラフィックインパクトテスターを用いて、20cmの高さから6.5kgのミサイルを落下させて破壊の最大荷重を求めた。評価の結果を表-2に示す。

【0024】【スチレン樹脂のシート押出し及び評価】得られたスチレン樹脂を40mmφの押出し機で吐出量10kg/H、温度条件はシリンダー温度180℃~220℃、ダイス温度220℃でTダイでシート成形を行った。ダイリップから融出したシート状樹脂の両端をスライドクリップで挟み、横延伸機（テンター）にて、クリップ口を130℃にし、延伸終了点で100℃に調節し、厚み0.27mmの縦横3倍の延伸シートを得た。シートを引取方向（MD方向）と引取に対して直角方向（TD方向）に幅10mm、長さ150mmに切出

し引張り強度及び弾性率を測定した。スチレン樹脂の性状および試験結果を表-3に示す。

〔スチレン系樹脂シートの成形評価〕得られたスチレン樹脂シートを熱板圧空成形機を用いて60℃の金型温度で、熱板温度を120℃で3秒、140℃で1秒のサイ

クルで成形し、側面の厚みのばらつきを評価した。試験結果を表-3に示す。

【0025】

【表1】

表-1

参考例1-6で得られた重合体の性状						
混合に用いた重合体	B1	B2	A1	A2	A3	A4
重量平均分子量	28.9	23.4	26.5	45.1	28.6	42.3
分子量分布(MWD)	2.25	2.15	1.18	1.22	1.41	1.55

【0026】

【表2】

表-2

	混合割合						評価結果					
	B1	B2	A1	A2	A3	A4	分子量 *10 ⁻⁴	MWD	MFR g/10分	落錘試験		
										条件Ⅰ N	条件Ⅱ N	保持率 %
実施例1	80		20				28.3	2.03	1.7	720	690	96
実施例2		95		5			24.5	2.22	6.1	550	530	96
実施例3		60	40				24.6	2.10	3.9	630	610	97
実施例4	80				20		28.5	2.21	2.5	650	620	95
実施例5	95				5		28.7	2.21	1.9	720	700	97
実施例6		95				5	24.3	2.21	7.0	580	570	98
実施例7		60			40		25.4	2.15	4.8	610	600	98
比較例1	100						28.9	2.25	1.9	590	510	86
比較例2		100					21.2	2.15	7.6	490	450	92

【0027】

【表3】

表-3

	混合割合						評価結果							
	B1	B2	A1	A2	A3	A4	分子量 *10 ⁻⁴	NWD	引張り強度 Kg/cm ²		引張り弾性率 Kg/cm ²		側面の 均一性	
									MD	TD	MD	TD	120℃	140℃
実施例8	80		20				28.3	2.03	780	750	28000	28000	◎	◎
実施例9		95		5			24.5	2.22	770	750	25500	25400	◎	△
実施例10		60	40				24.6	2.10	770	750	25000	25000	◎	△
実施例11	80				20		28.5	2.21	810	800	29500	29500	◎	◎
実施例12	95				5		28.7	2.21	780	750	26800	26700	◎	◎
実施例13		95				5	24.3	2.21	770	740	27300	27300	◎	◎
実施例14		60			40		25.4	2.15	760	740	26500	26500	◎	◎
比較例3	100						28.9	2.25	650	550	25500	23400	△	×
比較例4		100					21.2	2.15	580	500	25000	22100	△	×

曲面均一性 ◎ : 5 % 以内の均一性
 △ : 1 5 % 以内の均一性
 × : 1 5 % 以上の厚み差がある

【0028】

【発明の効果】射出成形用途においては、成形サイクルの短縮時に、強度低下が少なく、加工性と、強度のバランスに優れたスチレン系樹脂を提供し、また、二軸延伸シート用途においては、シートの強度の異方性が小さ

く加工時の亀裂や、引裂けなどによる不良発生が少なく、同時に、得られる成形品もシート厚みの均一性に優れ、製品強度のすぐれた成形体が得られるスチレン系樹脂が提供できた。